

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019782

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
B32B 27/30
C08J 7/00
C08L 33/00

(21)Application number : 11-193769

(71)Applicant : KYODO PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1999

(72)Inventor : FUKUSHIMA YOICHI
MUTO YUMIKO
FUJII HIROSHI
OIKAWA TAKUJI
HATTORI MASUMI
FUJITA MINORU

(54) GAS BARRIER FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide film technology containing a new gas barrier layer without using polyvinyl alcohol and provide technology capable of effectively improving oxygen barrier property by electron beam irradiation.

SOLUTION: A film of a gas barrier layer is formed on a substrate film by a partially neutralized material of polyacrylic acid having a neutralization degree represented by the formula $20 \leq n \leq 40$. Then, the film is irradiated with electron beam having 50 kGy to 200 kGy, more preferably 60 kGy to 90 kGy dose. Gas barrier layer after electron beam irradiation exhibits a high oxygen barrier property of < 10 cc/atm/m²/day oxygen permeability at 23° C and 70% relative humidity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-19782

(P2001-19782A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
C 0 8 J 7/04	C E Y	C 0 8 J 7/04	C E Y P 4 F 0 0 6
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	3 0 2	C 0 8 J 7/00	3 0 2 4 F 1 0 0
C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-193769

(22)出願日 平成11年7月7日(1999.7.7)

(71)出願人 000162113

共同印刷株式会社

東京都文京区小石川4丁目14番12号

(72)発明者 福島 洋一

東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 武藤 由美子

東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(74)代理人 100088029

弁理士 保科 敏夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリアー性フィルムおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】ポリビニルアルコールを用いない新しいガスバリアー層を含むフィルム技術であり、電子線照射により酸素バリアー性を有効に向上させる。

【解決手段】ポリアクリル酸の部分中和物であり、中和度 n が $20 \leq n \leq 40$ の材料によって、基材フィルム上にガスバリアー層の被膜を形成する。そして、その被膜に対し、線量 $50 \text{ kGy} \sim 200 \text{ kGy}$ 、より好ましくは、 $60 \text{ kGy} \sim 90 \text{ kGy}$ の電子線を照射する。電子線照射後のガスバリアー層は、温度が 23°C 、相対湿度が 70% の条件の下で、酸素透過度が $10 \text{ cc/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 未満という高い酸素バリアー性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明性の基材フィルムの少なくとも一面を、その基材フィルムに比べてガスバリアー性の高いガスバリアー層で被覆したガスバリアー性フィルムであって、前記ガスバリアー層が、ポリアクリル酸の部分中和物からなり、その中和度 n が $20 < n < 40$ である、ガスバリアー性フィルム。

【請求項 2】 透明性の基材フィルムの少なくとも一面を、その基材フィルムに比べてガスバリアー性の高いガスバリアー層で被覆したガスバリアー性フィルムであって、前記ガスバリアー層が、ポリアクリル酸の部分中和物からなり、電子線照射により酸素バリアー性を向上させた層である、ガスバリアー性フィルム。

【請求項 3】 前記電子線照射による線量が $50 \text{ kGy} \sim 200 \text{ kGy}$ であり、ポリアクリル酸の部分中和物の中和度 n が $20 \leq n \leq 40$ である、請求項 2 のガスバリアー性フィルム。

【請求項 4】 前記電子線照射による線量が $60 \text{ kGy} \sim 90 \text{ kGy}$ であり、ポリアクリル酸の部分中和物の中和度 n が $20 \leq n \leq 40$ である、請求項 2 のガスバリアー性フィルム。

【請求項 5】 前記ポリアクリル酸の部分中和物の中和度 n は、 $20 < n < 40$ である、請求項 2 のガスバリアー性フィルム。

【請求項 6】 前記ガスバリアー性フィルムは、前記ガスバリアー層を含む基材フィルムに、他のプラスチック層あるいはシートを積層したものである、請求項 1 あるいは 2 のガスバリアー性フィルム。

【請求項 7】 温度が 23°C 、相対湿度が 70% の条件の下で、酸素透過度が $10 \text{ cc/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 未満である、請求項 2 のガスバリアー性フィルム。

【請求項 8】 透明性の基材フィルムの少なくとも一面に、ポリアクリル酸の部分中和物（ただし、その中和度 n が $20 < n < 40$ である）からなるガスバリアー層を塗布し乾燥した後、そのガスバリアー層に対し電子線照射をすることによって、ガスバリアー層の酸素バリアー性を向上させるようにした、ガスバリアー性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、透明性の基材フィルムの少なくとも一面をポリアクリル酸の部分中和物からなるガスバリアー層で被覆したガスバリアー性フィルムの技術に関し、特に、ガスバリアー層に対し電子線照射をすることによって、ガスバリアー層の酸素バリアー性を向上させるようにした技術に関する。

【0002】

【発明の背景】 ラミネートフィルムは、食品をはじめとした各種の分野において、最も一般的な包装材料である。基材となるフィルムは、透明性のプラスチック材料

であり、その厚さは、たとえば $12 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であり、フレキシブルな特性をもっている。基材フィルムに用いるプラスチック材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、無延伸ポリプロピレン、延伸ポリプロピレン、無延伸ナイロン、延伸ナイロン、セロファン等、いろいろなものがある。包装材料であるため、ラミネートフィルムおよびその基材フィルムには、基本的に、ガスバリアー性および透明性が要求される。ガスバリアー性は、湿気（水蒸気）や酸素などを遮断する特性であり、内容物を高い乾燥下に維持するため、また、内容物の変質を防止するために必要な特性である。さらに、透明性は、内容物を外から見えるようにするために必要な特性である。この透明性の点から、一般的なアルミニウムラミネートのような不透明な層を用いる手法は使用することができない。

【0003】 基材フィルムを構成するプラスチック材料自体もある程度のガスバリアー性をもつが、それだけでは充分とはいえない。そのため、透明性を損なわずに、基材フィルムのガスバリアー性を高めるため、その基材フィルムの少なくとも一面に、その基材フィルムに比べてガスバリアー性の高いガスバリアー層を形成する手法が一般に採られる。ガスバリアー層としては、ガスバリアー性にすぐれたポリビニルアルコールが好適である。特開昭 62-167047 号の公報は、ラミネートフィルムのフィルム材料としてポリビニルアルコール系のフィルムを用い、しかも、より一層ガスバリアー性を高めるために、フィルムに電子線照射をすることを示している。また、別の特開平 6-143507 号の公報は、基材フィルムにポリビニルアルコール塗膜を形成し、塗膜が膨潤状態にあるうちに電子線照射をすることによって、その塗膜のガスバリアー性を高めることを示している。しかし、ポリビニルアルコールは、湿度による依存性が大きく、高湿度の条件下では吸湿によりガスバリアー性が大きく低下する傾向がある。

【0004】

【発明の解決すべき課題】 そこで、特開平 7-102083 号あるいは特開平 7-165942 号の各公報は、ポリビニルアルコールをガスバリアーのための層あるいはフィルムとして用いる場合の難点を解消するため、ポリビニルアルコールに対しポリアクリル酸の部分中和物を混合した材料によって層あるいはフィルムを構成し、しかも、それを熱処理する技術を示している。これらの技術では、混合割合を一定範囲にすべきこと、また、酸素ガスバリアー性が低下しないようにするために中和度を 20% を越えないようにすべきであること、さらには、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ といった高温度で熱処理すべきであること、などを明らかにしている。

【0005】 しかし、これらの技術は、ポリビニルアルコールを用いることを前提とした技術であり、ポリビニ

ルアルコールから脱却する技術とはいえない。しかもまた、混合割合と熱処理条件など規定すべきファクタが複数あるという難点があり、生産管理の面で少し面倒である。それらの点から、発明者らは、ポリビニルアルコールを用いない新しいガスバリアー層を見い出すことに着目した。そこで、この発明は、ポリビニルアルコールを用いない新しいガスバリアー層を含むフィルム技術を提供することを第1の目的とする。また、この発明は、電子線照射により酸素バリアー性を有効に向上させることができる技術を提供することを第2の目的とする。

【0006】

【発明の着眼点および解決手段】この発明でも、基材フィルムとしては、前記した発明の背景の項中で述べたものと同様のプラスチック材料を用いる。それに対し、この発明では、ガスバリアー層の材料としてポリアクリル酸の部分中和物に着目し、以下に述べる特定の中和度のもの、あるいは特定範囲の線量を電子線照射したものを用いる。ポリアクリル酸あるいはその部分中和物は水溶性であり、その溶液を用いて塗布被膜を容易に形成することができ、しかも、乾燥条件の下において、酸素バリアー性にすぐれているからである。包装材料として実用する場合には、乾燥条件の下だけでなく、たとえば相対湿度が70%程度の条件の下でも所定以上の酸素バリアー性をもっていることが必要である。そうした観点から、実験によって、ポリアクリル酸の部分中和物によるガスバリアー特性（特に、酸素バリアー性）について、次のような知見を得ることができた。第1は、ポリアクリル酸の部分中和物が、中和度 n が $20 < n < 40$ の範囲で良好な酸素バリアー性を示すことである。この点について、前記した先行技術などでは、中和度 n が20を越えると酸素バリアー性が低下するとし、20を越える範囲を除外していた。なお、中和度は、中和されたポリアクリル酸のカルボキシル基モル数をポリアクリル酸のカルボキシル基モル数で割った値である。

【0007】また、第2は、ポリアクリル酸の部分中和物は、線量を規定した電子線照射によって酸素バリアー性をより高めることである。この場合、ポリアクリル酸の部分中和物によるガスバリアー層については、塗布による被膜のほか、シートあるいはフィルムとして適用することができる。好ましくは、塗布による被膜、それも電子線照射に先立って乾燥状態にしておくのが良い。ガスバリアー層の被膜の厚さは、0.5～10 μm 程度とし、少なくとも照射する電子線が貫通する程度の大きさにすべきである。乾燥状態にしたガスバリアー層（被膜）とすれば、それを含むフィルムをロールに巻き取った形態で、電子線照射をすることができるし、電子線照射の前に、それを保管しておくこともできる。しかし、

ガスバリアー層の被膜が完全には乾燥していない状態で電子線照射をすることもできる。

【0008】第2の点に関し、さらに具体的にいうと、電子線照射による線量が50 kGy～200 kGyであり、ポリアクリル酸の部分中和物の中和度 n が $20 \leq n \leq 40$ であるとき、また、電子線照射による線量が60 kGy～90 kGyであり、ポリアクリル酸の部分中和物の中和度 n が $20 \leq n \leq 40$ であるとき、ガスバリアー層の被膜は、温度が23℃、相対湿度が70%の条件の下で、酸素透過度が10 cc/atm \cdot m² \cdot day未満という良好な酸素バリアー性を発揮する。ここで、電子線照射の上限である200 kGyという数値は、それ以上の照射を行うと、ガスバリアー層が分解するおそれがあることから定まる。

【0009】なお、ポリアクリル酸の部分中和物は、ポリアクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和したカルボン酸塩であり、アルカリとしては、代表的な水酸化ナトリウムのほか、水酸化リチウム、水酸化カリウム等をも用いることができる。

【0010】

【実施例】ポリアクリル酸水溶液に水酸化ナトリウムを添加して、中和度の異なるポリアクリル酸のナトリウム塩水溶液（塗布溶液）を複数用意した。それらの各塗布溶液を用いて、厚さ25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上にワイヤーバーによってガスバリアー層を塗布し、乾燥した。ガスバリアー層の厚さは3 μm である。ガスバリアー層を形成したフィルムに対し、電子線の線量をいろいろと変えて加速電圧165 kVで電子線照射をした後、OX-TRAN TWIN型の酸素等過度試験器（MODERN CONTROL社製）によって酸素透過度（温度が23℃、相対湿度が70%の条件の下）を測定した。

【0011】表1がその測定結果を示している。その中で、◎○△×の各記号は、次の基準に基づいて酸素透過度の大小を示す。

◎：1 cc/atm \cdot m² \cdot day未満

○：1 cc/atm \cdot m² \cdot day以上10 cc/atm \cdot m² \cdot day未満

△：10 cc/atm \cdot m² \cdot day以上15 cc/atm \cdot m² \cdot day未満

×：15 cc/atm \cdot m² \cdot day以上

なお、基材フィルムのポリエチレンテレフタレートフィルム単独の酸素透過度は、50 cc/atm \cdot m² \cdot day程度である。

【0012】

【表1】

Naの中和度 (%)	吸収線量 (kGy)					
	0	30	50	60	90	120
0	x	x	x	x	x	x
2	x	x	x	x	x	x
6	x	x	x	x	x	x
8	x	x	x	Δ	Δ	x
10	x	x	x	○	○	Δ
20	Δ	Δ	○	○	○	○
30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
40	Δ	Δ	○	○	○	○
50	x	x	x	Δ	Δ	Δ

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 浩
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 及川 卓慈
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 服部 真澄
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 藤田 実
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB24 DA04 EA03
4F073 AA17 AA28 BA24 BB01 CA42
FA03 FA04 HA11 HA15
4F100 AK25A AK25C AK42B AL06A
AL06C AR00A AR00B AR00C
BA03 BA07 BA10A BA10C
BA15 EH462 EJ53A EJ53C
EJ532 GB15 JA20A JA20C
JD02A JD02C JD03 JN01B
YY00
4J002 BG011 GF00 GH01